

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-097471

(43)Date of publication of application : 12.04.1996

(51)Int.Cl. H01L 33/00
H01L 21/205

(21)Application number : 06-252896

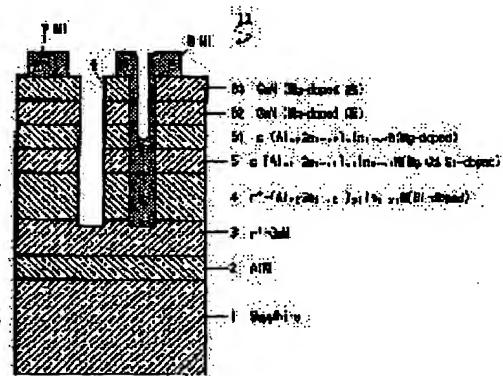
(71)Applicant : TOYODA GOSEI CO LTD
TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC

(22)Date of filing : 20.09.1994

(72)Inventor : SASA MICHINARI
SHIBATA NAOKI
ASAMI SHINYA
KOIKE MASAYOSHI
UMEZAKI JUNICHI
OZAWA TAKAHIRO**(54) GROUP-III NITRIDE SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To improve the ohmic contact performance with a metal electrode by a method wherein a layer which is the contact layer for a P-type layer and is brought into direct contact with the metal electrode is doped with acceptor impurities so as to have a higher impurity concentration than the P-type layer.

CONSTITUTION: A silicon-doped high carrier concentration n+-type layer 4 having an electron concentration of $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$, an Mg-, Cd- and silicon-doped p-type light emitting layer 5, an Mg-doped p-type layer 61 having a hole concentration of $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ and an Mg concentration of $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, an Mg-doped second contact layer 62 having a hole concentration of $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ and an Mg concentration of $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ and an Mg-doped first contact layer 63 having a hole concentration of $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ and an Mg concentration of $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ are formed. An electrode 7 which is connected to a first contact layer 63 and an electrode 8 which is connected to the high carrier concentration n+-type layer 4 are formed. A p-type layer which is doped with Mg so as to have an impurity concentration 1×10^{20} – 1×10^{21} has an improved ohmic contact performance with a metal electrode.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 06.09.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

[application convert d registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2666237

[Date of registration] 27.06.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-97471

(43)公開日 平成8年(1996)4月12日

(51)Int.Cl.⁸

H 01 L 33/00

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

C

A

21/205

審査請求 未請求 請求項の数7 FD (全9頁)

(21)出願番号 特願平6-252896

(22)出願日 平成6年(1994)9月20日

(71)出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 佐々道成

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内

(74)代理人 弁理士 藤谷修

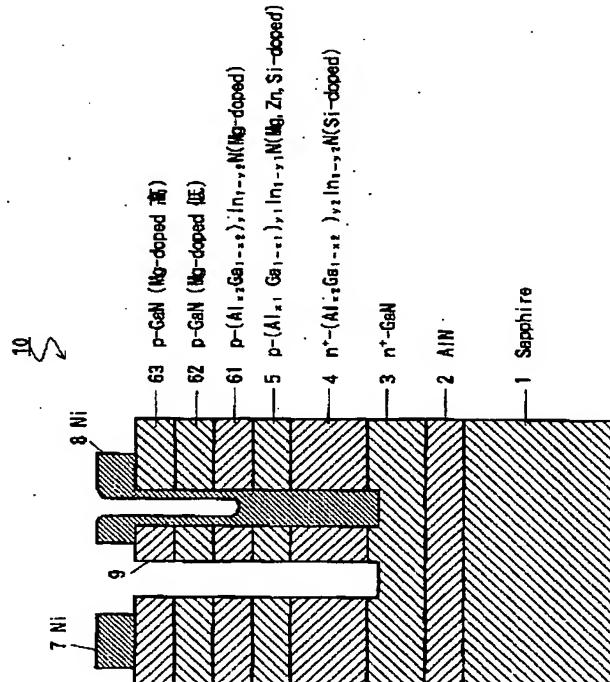
最終頁に統く

(54)【発明の名称】 3族空化物半導体発光素子

(57)【要約】

【目的】駆動電圧の低下

【構成】サファイア基板1上に、500 ÅのAlNのバッファ層2、膜厚約2.0 μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のSiドープGaNの高キャリア濃度n⁺層3、膜厚約2.0 μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のSiドープの(Al_{x1}Ga_{1-x1})_{y1}In_{1-y1}Nの高キャリア濃度n⁺層4、膜厚約0.5 μm、Mg、Zn及びSiドープの(Al_{x1}Ga_{1-x1})_{y1}In_{1-y1}Nのp伝導型の発光層5、膜厚約1.0 μm、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のMgドープの(Al_{x2}Ga_{1-x2})_{y2}In_{1-y2}Nのp層61、膜厚約0.2 μm、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、Mg濃度 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のMgドープのGaNから成る第2コンタクト層62、膜厚約500 Å、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、Mg濃度 $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のMgドープのGaNから成る第1コンタクト層63が形成されている。p層61と高キャリア濃度n⁺層4とに、それぞれ、接続するニッケルで形成された電極7と電極8とが形成。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 3族窒化物半導体($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $X=0$, $Y=0$, $X=Y=0$ を含む)で形成されたp伝導型を示すp層、n伝導型を示すn層を有する発光素子において、前記p層に対するコンタクト層であって金属電極に直接接合している層を前記p層よりも高濃度にアクセプタ不純物をドーピングしたことを特徴とする発光素子。

【請求項2】 前記アクセプタ不純物はマグネシウム(Mg)であることを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項3】 前記コンタクト層は、マグネシウム(Mg)が $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ に添加されたp伝導型を示す層としたことを特徴とする請求項2に記載の発光素子。

【請求項4】 前記p層に対するコンタクト層であって金属電極に直接接合している層をマグネシウム(Mg)が $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ に添加されたp伝導型を示す層としたことを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項5】 前記コンタクト層は、マグネシウム(Mg)が $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ に添加され金属電極に直接接合したp伝導型を示す第1層と、マグネシウム(Mg)が $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の範囲で前記第1層よりも低濃度に添加されp伝導型を示す第2層との複層で構成したことを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項6】 前記コンタクト層は、マグネシウム(Mg)が $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ に添加され金属電極に直接接合したp伝導型を示す層であり、前記コンタクト層に接合する前記p層は、マグネシウム(Mg)が $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の範囲で前記コンタクト層よりも低濃度に添加されp伝導型を示す層で構成したことを特徴とする請求項1に記載の発光素子。

【請求項7】 前記コンタクト層はGaNであり、前記金属電極はニッケル(Ni)、又は、ニッケル合金であることを特徴とする請求項1乃至請求項6に記載の発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は3族窒化物半導体を用いた発光素子に関する。

【0002】

【従来技術】 従来、青色の発光ダイオードとしてAlGaN系の化合物半導体を用いたものが知られている。その化合物半導体は直接遷移型であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色を発光色とすること等から注目されている。

【0003】 最近、AlGaN系半導体においても、Mgをドープして電子線を照射したり、熱処理によりp型化できることが明らかになった。この結果、従来のn層と半絶縁層(i層)とを接合させたMIS型に換えて、AlGaN

のp層と、ZnドープのInGaNの発光層と、AlGaNのn層とを用いたダブルヘテロpn接合を有する発光ダイオードが提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記のダブルヘテロpn接合型の発光ダイオードにおいて、p層に対するコンタクト層はマグネシウムが $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ のオーダで添加されたGaNが用いられている。このコンタクト層のキャリア濃度は $7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ で高濃度であり、ホールの注入効率が高い。しかしながら、本発明者らは、このコンタクト層は金属電極に対してショットキー障壁を形成するため、このことが駆動電圧を低下できない原因となついることを初めて明らかにした。

【0005】 従って、本発明の目的は、ホールの注入効率を低下させることなく、且つ、金属電極に対して良好なオーム接觸が得られるコンタクト層の構造を新たに考案することで、発光素子の駆動電圧を低下することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 請求項1に記載の発明は、3族窒化物半導体($\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$; $X=0$, $Y=0$, $X=Y=0$ を含む)で形成されたp伝導型を示すp層、n伝導型を示すn層を有する発光素子において、p層に対するコンタクト層であって金属電極に直接接合している層をp層よりも高濃度にアクセプタ不純物をドーピングしたことを特徴とする。請求項2に記載の発明は、アクセプタ不純物をマグネシウム(Mg)としたことである。

【0007】 請求項3に記載の発明は、コンタクト層を、マグネシウム(Mg)が $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ に添加されたp伝導型を示す層としたことである。請求項4に記載の発明は、p層に対するコンタクト層であって金属電極に直接接合している層をマグネシウム(Mg)が $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ に添加されたp伝導型を示す層としたことである。

【0008】 請求項5に記載の発明は、コンタクト層は、マグネシウム(Mg)が $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ に添加され金属電極に直接接合したp伝導型を示す第1層と、マグネシウム(Mg)が $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の範囲で前記第1層よりも低濃度に添加されp伝導型を示す第2層との複層で構成したことを特徴とする。請求項6に記載の発明は、コンタクト層をマグネシウム(Mg)が $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ に添加され金属電極に直接接合したp伝導型を示す層、コンタクト層に接合するp層をマグネシウム(Mg)が $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の範囲でコンタクト層よりも低濃度に添加されp伝導型を示す層で構成したことを特徴とする。請求項7に記載の発明は、コンタクト層をGaNとし、金属電極をニッケル(Ni)、又は、ニッケル合金としたことを特徴とする。

【0009】

【発明の作用及び効果】上記のように、p層に対するコンタクト層であって金属電極に直接接合している層をp層よりも高濃度にアクセプタ不純物をドーピングしたことにより、金属電極に対してオーミック性を良好にすることができた。この結果、駆動電圧を4Vに低下させることができた。

【0010】特に、アクセプタ不純物をマグネシウム(Mg)とした場合には、マグネシウム(Mg)濃度を $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ とする場合が望ましい。マグネシウム(Mg)が $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ に添加されたp伝導型を示す層は、金属電極に対してオーミック性を向上させることができるが、ホール濃度が低下する。従って、その層の下層、即ち、コンタクト層の第2層又はp層を、マグネシウム(Mg)が $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の範囲で金属電極に直接接合する層のマグネシウム(Mg)濃度より低濃度に添加されp伝導型を示す層とすることで、その層のホール濃度を大きくすることができるため、発光効率を低下させることがない。

【0011】

【実施例】

第1実施例

図1において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1上に500ÅのAlNのバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約2.0μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープGaNから成る高キャリア濃度n⁺層3、膜厚約2.0μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープの($\text{Al}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}$)_{y₂}In_{1-y₂}Nから成る高キャリア濃度n⁺層4、膜厚約0.5μm、マグネシウム(Mg)、カドミウム(Cd)及びシリコンドープの($\text{Al}_{x_1}\text{Ga}_{1-x_1}$)_{y₁}In_{1-y₁}Nから成るp伝導型の発光層5、膜厚約1.0μm、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、マグネシウム濃度 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドープの($\text{Al}_{x_2}\text{Ga}_{1-x_2}$)_{y₂}In_{1-y₂}Nから成るp層61、膜厚約0.2μm、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、マグネシウム濃度 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドープのGaNから成る第2コンタクト層62、膜厚約500Å、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、マグネシウム濃度 $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドープのGaNから成る第1コンタクト層63が形成されている。そして、第1コンタクト層63に接続するニッケルで形成された電極7と高キャリア濃度n⁺層4に接続するニッケルで形成された電極8が形成されている。電極7と電極8とは、溝9により電気的に絶縁分離されている。

【0012】次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気相成長法(以下「MOVPE」と記す)による気相成長により製造された。用いられたガスは、NH₃とキャリアガスH₂又はN₂とトリメチルガリウム(Ga(CH₃)₃) (以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム(Al(CH₃)₃) (以下「TMA」と記す)とトリメチルイ

ンジウム(In(CH₃)₃) (以下「TMI」と記す)と、ダイメチルカドミニウム(Cd(CH₃)₂) (以下「DMCd」と記す)とシラン(SiH₄)とシクロペンタジエニルマグネシウム(Mg(C₅H₅)₂) (以下「CP₂Mg」と記す)である。

【0013】まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧でH₂を流速2liter/分で反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1を気相エッチングした。

10 【0014】次に、温度を400℃まで低下させて、H₂を20liter/分、NH₃を10liter/分、TMAを 1.8×10^{-6} モル/分で供給してAlNのバッファ層2が約500Åの厚さに形成された。次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、膜厚約2.2μm、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープのGaNから成る高キャリア濃度n⁺層3を形成した。

【0015】以下、カドミウム(Cd)とシリコン(Si)を発光中心として発光ピーク波長を430nmに設定した場合の発光層5(アクティブ層)及びクラッド層4、6の組成

20 比及び結晶成長条件の実施例を記す。上記の高キャリア濃度n⁺層3を形成した後、続いて、サファイア基板1の温度を850℃に保持し、N₂又はH₂を10liter/分、NH₃を10liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、TMAを 0.47×10^{-4} モル/分、TMIを 0.1×10^{-4} モル/分、及び、シランを導入し、膜厚約0.5μm、濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープの($\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}$)_{0.9}In_{0.1}Nから成る高キャリア濃度n⁺層4を形成した。

【0016】続いて、温度を850℃に保持し、N₂又はH₂を20liter/分、NH₃を10liter/分、TMGを 1.53×10^{-4} モル/分、TMAを 0.47×10^{-4} モル/分、TMIを 0.02×10^{-4} モル/分、及び、CP₂Mgを 2×10^{-4} モル/分とDMCdを 2×10^{-7} モル/分とシランを 10×10^{-9} モル/分導入し、膜厚約0.5μmのマグネシウム(Mg)とカドミウム(Cd)とシリコン(Si)ドープの($\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}$)_{0.94}In_{0.06}Nから成る発光層5を形成した。この状態で発光層5は、まだ、高抵抗である。この発光層5におけるマグネシウム(Mg)の濃度は $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 、カドミウム(Cd)の濃度は $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ であり、シリコン(Si)の濃度は $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ である。

40 【0017】続いて、温度を1100℃に保持し、N₂又はH₂を20liter/分、NH₃を10liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、TMAを 0.47×10^{-4} モル/分、TMIを 0.1×10^{-4} モル/分、及び、CP₂Mgを 2×10^{-4} モル/分導入し、膜厚約1.0μmのマグネシウム(Mg)ドープの($\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}$)_{0.9}In_{0.1}Nから成るp層61を形成した。p層61のマグネシウムの濃度は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、p層61は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega \text{cm}$ 以上の絶縁体である。次に、温度を850℃に保持し、N₂又はH₂を20liter/分、NH₃を10liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、及び、CP₂Mgを 2×10^{-4} モル/分の割合

で導入し、膜厚約 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のマグネシウム(Mg)ドープのGaNから成る第2コンタクト層62を形成した。第2コンタクト層62のマグネシウムの濃度は $1\times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、第2コンタクト層62は、まだ、抵抗率 $10^8\text{ }\Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。続いて、温度を850℃に保持し、N₂又はH₂を20liter/分、NH₃を10liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、及び、CP₂Mgを 4×10^{-4} モル/分の割合で導入し、膜厚約500Åのマグネシウム(Mg)ドープのGaNから成る第1コンタクト層63を形成した。第1コンタクト層63のマグネシウムの濃度は $2\times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、第1コンタクト層63は、まだ、抵抗率 $10^8\text{ }\Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0018】次に、反射電子線回折装置を用いて、第1コンタクト層63、第2コンタクト層62、p層61及び発光層5に一様に電子線を照射した。電子線の照射条件は、加速電圧約10KV、試料電流 $1\text{ }\mu\text{A}$ 、ビームの移動速度 0.2mm/sec 、ビーム径 $60\mu\text{m}\phi$ 、真空間 $5.0\times 10^{-5}\text{Torr}$ である。この電子線の照射により、第1コンタクト層63、第2コンタクト層62、p層61及び発光層5は、それぞれ、ホール濃度 $2\times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $5\times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $5\times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、抵抗率 $2\Omega\text{cm}$ 、 $0.8\text{ }\Omega\text{cm}$ 、 $0.8\text{ }\Omega\text{cm}$ のp伝導型半導体となった。このようにして、図2に示すような多層構造のウエハが得られた。

【0019】以下に述べられる図3から図7は、ウエハ上の1つの素子のみを示す断面図であり、実際は、この素子が連続的に繰り返されたウエハについて、処理が行われ、その後、各素子毎に切断される。

【0020】図3に示すように、第1コンタクト層63の上に、スパッタリングによりSiO₂層11を2000Åの厚さに形成した。次に、そのSiO₂層11上にフォトレジスト12を塗布した。そして、フォトリソグラフにより、第1コンタクト層63上において、高キャリア濃度n⁺層4に至るように形成される孔15に対応する電極形成部位Aとその電極形成部をp層61の電極と絶縁分離する溝9を形成する部位Bのフォトレジストを除去した。

【0021】次に、図4に示すように、フォトレジスト12によって覆われていないSiO₂層11をフッ化水素酸系エッチング液で除去した。次に、図5に示すように、フォトレジスト12及びSiO₂層11によって覆われていない部位のp層6とその下の発光層5、高キャリア濃度n⁺層4の上面一部を、真空間 0.04Torr 、高周波電力 0.44W/cm^2 、BCl₃ガスを10ml/分の割合で供給しドライエッティングした後、Arでドライエッティングした。この工程で、高キャリア濃度n⁺層4に対する電極取出しのための孔15と絶縁分離のための溝9が形成された。

【0022】次に、図6に示すように、p層61上に残っているSiO₂層11をフッ化水素酸で除去した。次に、図7に示すように、試料の上全面に、Ni層13を蒸着により形成した。これにより、孔15には、高キャリア濃

度n⁺層4に電気的に接続されたNi層13が形成される。そして、図7に示すように、そのNi層13の上にフォトレジスト14を塗布して、フォトリソグラフにより、そのフォトレジスト14が高キャリア濃度n⁺層4及びp層61に対する電極部が残るように、所定形状にパターン形成した。

【0023】次に、図7に示すようにそのフォトレジスト14をマスクとして下層のNi層13の露出部を硝酸系エッティング液でエッティングした。この時、絶縁分離のための溝9に蒸着されたNi層13は、完全に除去される。次に、フォトレジスト14をアセトンで除去し、高キャリア濃度n⁺層4の電極8、第1コンタクト層63の電極7が残された。その後、上記の如く処理されたウエハは、各素子毎に切断され、図1に示すp-p-n構造の窒化ガリウム系発光素子を得た。

【0024】このようにして得られた発光素子は、駆動電流20mAで駆動電圧4Vで、発光ピーク波長430nm、発光強度1cdであった。

【0025】又、上記の発光層5におけるカドミウム(Cd)とシリコン(Si)の濃度は、それぞれ、 $1\times 10^{17}\sim 1\times 10^{20}$ の範囲が発光強度を向上させる点で望ましい。又、シリコン(Si)の濃度は、カドミウム(Cd)に比べて、 $1/2\sim 1/10$ の程度少ない方がより望ましい。

【0026】上記の実施例では、発光層5のバンドギャップが両側に存在するp層6と高キャリア濃度n⁺層4のバンドギャップよりも小さくなるようなダブルヘテロ接合に形成されている。又、これらの3つの層のAl、Ga、Inの成分比は、GaNの高キャリア濃度n⁺層の格子定数に一致するように選択されている。

【0027】第2実施例

第1実施例の発光層5は、マグネシウム(Mg)とカドミウム(Cd)とシリコン(Si)とが添加されているが、第2実施例の発光層5は、図8に示すように、マグネシウム(Mg)と亜鉛(Zn)とシリコン(Si)とが添加されている。上記の高キャリア濃度n⁺層3を形成した後、続いて、サファイア基板1の温度を800℃に保持し、N₂を20liter/分、NH₃を10liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、TMAを 0.47×10^{-4} モル/分、TMIを 0.1×10^{-4} モル/分、及び、シランを導入し、膜厚約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、濃度 $2\times 10^{19}/\text{cm}^3$ のシリコンドープの $(\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7})_{0.94}\text{In}_{0.06}\text{N}$ から成る高キャリア濃度n⁺層4を形成した。

【0028】続いて、温度を1150℃に保持し、N₂を20liter/分、NH₃を10liter/分、TMGを 1.53×10^{-4} モル/分、TMAを 0.47×10^{-4} モル/分、TMIを 0.02×10^{-4} モル/分、CP₂Mgを 2×10^{-4} モル/分、シランを 10×10^{-9} モル/分、DEZを 2×10^{-4} モル/分で7分導入し、膜厚約 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のマグネシウム(Mg)とシリコン(Si)と亜鉛(Zn)のドープされた $(\text{Al}_{0.09}\text{Ga}_{0.91})_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{N}$ から成る発光層5を形成した。この発光層5におけるマグネシウムの濃度は $1\times 10^{19}/\text{cm}^3$ であり、亜鉛(Zn)の濃度は $2\times$

$10^{18}/\text{cm}^3$ であり、シリコン(Si)の濃度は $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ である。

【0029】続いて、温度を1100°Cに保持し、N₂を20 liter/分、NH₃を10liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、TMAを 0.47×10^{-4} モル/分、及び、CP₂Mgを 2×10^{-4} モル/分導入し、膜厚約 $1.0 \mu\text{m}$ のマグネシウム(Mg)ドープの(A_{1-x}G_xN_{0.94}I_{0.06}N)から成るp層61を形成した。p層61のマグネシウムの濃度は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、p層61は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0030】さらに、温度を850 °Cに保持し、N₂又はH₂を20 liter/分、NH₃を10liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、及び、CP₂Mgを 2×10^{-4} モル/分の割合で導入し、膜厚約 $0.2 \mu\text{m}$ のマグネシウム(Mg)ドープのGaNから成る第2コンタクト層62を形成した。第2コンタクト層62のマグネシウムの濃度は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、第2コンタクト層62は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。続いて、温度を850 °Cに保持し、N₂又はH₂を20 liter/分、NH₃を10liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、及び、CP₂Mgを 4×10^{-4} モル/分の割合で導入し、膜厚約500 Åのマグネシウム(Mg)ドープのGaNから成る第1コンタクト層63を形成した。第1コンタクト層63のマグネシウムの濃度は $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、第1コンタクト層63は、まだ、抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。

【0031】次に、反射電子線回折装置を用いて、第1実施例と同様に、第1コンタクト層63、第2コンタクト層62、p層61及び発光層5に一様に電子線を照射した。これにより、第1コンタクト層63、第2コンタクト層62、p層61及び発光層5をp伝導型化することができた。この発光ダイオード10は駆動電流20mAで駆動電圧4Vであり、発光ピーク波長は、430nmであり、発光強度は1000mcdである。

【0032】第3実施例

第3実施例の発光ダイオードは、第2実施例の発光ダイオードと異なり、図9に示すように、p伝導型の発光層5にはマグネシウム(Mg)と亜鉛(Zn)とシリコン(Si)が同時にドープされたGa_xIn_{1-x}N、p層61はマグネシウム(Mg)のドープされたAl_{x1}G_{1-x1}N、高キャリア濃度n⁺層4はシリコン(Si)のドープされたAl_{x2}G_{1-x2}Nで形成した。そして、組成比x1, y, x2は、発光層5のバンドギャップが高キャリア濃度n⁺層4、p層61のバンドギャップに対して小さくなるダブルヘテロ接合が形成されるように設定される。尚、第1コンタクト層62、第2コンタクト層63は第1実施例、第2実施例と同様である。

【0033】図10において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1上に500 ÅのAlNのバッファ層2が形成されている。そ

のバッファ層2の上には、順に、膜厚約 $4.0 \mu\text{m}$ 、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープGaNから成る高キャリア濃度n⁺層4、膜厚約 $0.5 \mu\text{m}$ 、マグネシウム、亜鉛及シリコンドープのGa_{0.94}In_{0.06}Nから成る発光層5、膜厚約 $0.5 \mu\text{m}$ 、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドープのAl_{0.1}G_{0.9}Nから成るp層61、膜厚約 $0.2 \mu\text{m}$ 、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、マグネシウム濃度 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドープのGaNから成る第2コンタクト層62、膜厚約500 Å、ホール濃度 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、マグネシウム濃度 $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のマグネシウムドープのGaNから成る第1コンタクト層63が形成されている。そして、第1コンタクト層63に接続するニッケルで形成された電極7と高キャリア濃度n⁺層4に接続するニッケルで形成された電極8が形成されている。電極7と電極8とは、溝9により電気的に絶縁分離されている。

【0034】次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。第1実施例と同様に、AlNのバッファ層2まで形成する。次に、サファイア基板1の温度を1150°Cに保持し、膜厚約 $4.0 \mu\text{m}$ 、電子濃度 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ のシリコンドープのGaNから成る高キャリア濃度n⁺層4を形成した。

【0035】以下、亜鉛(Zn)とシリコン(Si)を発光中心として発光ピーク波長を450nmに設定した場合の発光層5、クラシド層、即ち、p層61、第2コンタクト層62、第1コンタクト層63の組成比及び結晶成長条件の実施例を記す。上記の高キャリア濃度n⁺層4を形成した後、続いて、サファイア基板1の温度を850 °Cに保持し、N₂又はH₂を20 liter/分、NH₃を10liter/分、TMGを 1.53×10^{-4} モル/分、TMIを 0.02×10^{-4} モル/分、CP₂Mgを 2×10^{-4} モル/分、DMZを 2×10^{-7} モル/分、シランを 10×10^{-9} モル/分で導入し、膜厚約 $0.5 \mu\text{m}$ のマグネシウム(Mg)と亜鉛(Zn)とシリコン(Si)ドープのGa_{0.94}In_{0.06}Nの発光層5を形成した。この状態で発光層5は、まだ、高抵抗である。

【0036】続いて、温度を850 °Cに保持し、N₂又はH₂を20 liter/分、NH₃を10liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、TMAを 0.47×10^{-4} モル/分、及び、CP₂Mgを 2×10^{-4} モル/分で7分導入し、膜厚約 $0.5 \mu\text{m}$ のマグネシウム(Mg)のドープされたAl_{0.1}G_{0.9}Nから成るp層61を形成した。p層61は未だこの状態で抵抗率 $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上の絶縁体である。p層61におけるマグネシウム(Mg)の濃度は、 $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ である。

【0037】続いて、温度を850 °Cに保持し、N₂又はH₂を20 liter/分、NH₃を10liter/分、TMGを 1.12×10^{-4} モル/分、及び、CP₂Mgを 2×10^{-4} モル/分導入し、膜厚約 $0.5 \mu\text{m}$ のマグネシウム(Mg)ドープのGaNから成る第2コンタクト層62を形成した。第2コンタクト層62のマグネシウムの濃度は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。この状態では、第2コンタクト層62は、まだ、抵抗率 10^8

Ωcm 以上の絶縁体である。続いて、温度を850 °Cに保持し、 N_2 又は H_2 を20 liter/分、 NH_3 を10liter/分、 TMG を 1.12×10^{-4} モル/分、及び、 CP_2Mg を 4×10^{-4} モル/分の割合で導入し、膜厚約500 Åのマグネシウム(Mg)ドープのGaNから成る第1コンタクト層63を形成した。マグネシウムの濃度は $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ である。

【0038】次に、反射電子線回折装置を用いて、発光層5、p層61、第2コンタクト層62及び第1コンタクト層63に一様に電子線を照射した。電子線の照射条件は、第1実施例と同一である。この電子線の照射により、p層61、第2コンタクト層62及び第1コンタクト層63は、それぞれ、ホール濃度 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $2 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、抵抗率0.8，0.8， $2\Omega \text{cm}$ のp伝導型半導体となった。

【0039】電極面積 $6 \times 10^{-4}\text{cm}^2$ の時、この発光素子の駆動電圧は電流20mA時4Vであり、接触抵抗は30～40Ωであった。又、電極面積 $1.6 \times 10^{-3}\text{cm}^2$ の時、この発光素子の駆動電圧は電流20mA時3.5Vであり、接触抵抗は10～15Ωであった。

【0040】尚、GaNの第1コンタクト層63を形成する時に、Mg濃度を $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ から $2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ まで変化させて発光素子を形成した。図11は、この時の電流20mA時の素子の駆動電圧を示したものである。駆動電圧は11.2Vから4.0Vまで変化し、電極7と第1コンタクト層63との接触抵抗は250Ω～30Ωまで変化した。そして、Mgの濃度が $2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の時、駆動電圧は最低値4.0V、接触抵抗30Ωの最低値を示し、Mgの濃度が $2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ の時、駆動電圧は5.0V、接触抵抗70Ωと上昇した。このことから、駆動電圧を5V以下とするには、第1コンタクト層63のMg濃度を $1 \times 10^{20} \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ の範囲とするのが望ましいのが分った。

【0041】又、図12は第2コンタクト層62又はp層61を形成する時のMg濃度とその層におけるホール濃度との関係を示したものである。Mg濃度を $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ まで増加させるとホール濃度は $7 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ まで増加して飽和する。その後、Mg濃度を増加させると、ホール濃度は低下し、素子の発光効率が低下して好ましくない。従って、第2コンタクト層62又はp層61のMg濃度を $1 \times 10^{19} \sim 5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の範囲で第1コンタクト層63のMg濃度より低濃度とするのが望ましく、その電極のホール濃度を大きくすることができるため、素子の発光効率を低下させることができない。

【0042】上記の実施例において、発光層5における亜鉛(Zn)とシリコン(Si)の濃度は、それぞれ、 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の範囲が発光強度を向上させる点で望ましいことが分かった。さらに好ましくは $1 \times 10^{18} \sim 1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ の範囲が良い。 1×10^{18} より少ないと効果が少なく、 1×10^{19} より多いと結晶性が悪くなる。又、シリコン(Si)の濃度は、亜鉛(Zn)に比べて、10倍～1/10が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 1/10$ の間程度か、少ないほ

うがより望ましい。

【0043】又、上記の実施例において、コンタクト層として、高濃度にマグネシウム(Mg)を添加した第1コンタクト層63と、第1コンタクト層63よりも低い濃度にマグネシウム(Mg)を添加した第2コンタクト層62との2層構造とした。しかし、p層5のマグネシウム(Mg)濃度よりも高いマグネシウム(Mg)濃度のコンタクト層を1層だけ電極7、8の直下に設けても良い。又、コンタクト層としてGaNを用いたが、p層5と同一組成比の混晶を用いても良い。

【0044】又、アクセプタ不純物は、ベリリウム(Be)、マグネシウム(Mg)、亜鉛(Zn)、カドミウム(Cd)、水銀(Hg)を用いても良い。さらに、ドナー不純物には、炭素(C)、シリコン(Si)、ゲルマニウム(Ge)、錫(Sn)、鉛(Pb)を用いることができる。

【0045】さらに、ドナー不純物として、イオウ(S)、セレン(Se)、テルル(Te)を用いることもできる。p型化は、電子線照射の他、熱アニーリング、 N_2 プラズマガス中での熱処理、レーザ照射により行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な第1実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図2】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図3】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図4】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図5】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図6】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図7】同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図。

【図8】第2実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図9】第3実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図10】第3実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図。

【図11】第1コンタクト層におけるマグネシウム濃度と素子の駆動電圧との関係を示した測定図。

【図12】第2コンタクト層又はp層におけるマグネシウム濃度とホール濃度との関係を示した測定図。

【符号の説明】

1 0…発光ダイオード

1 …サファイア基板

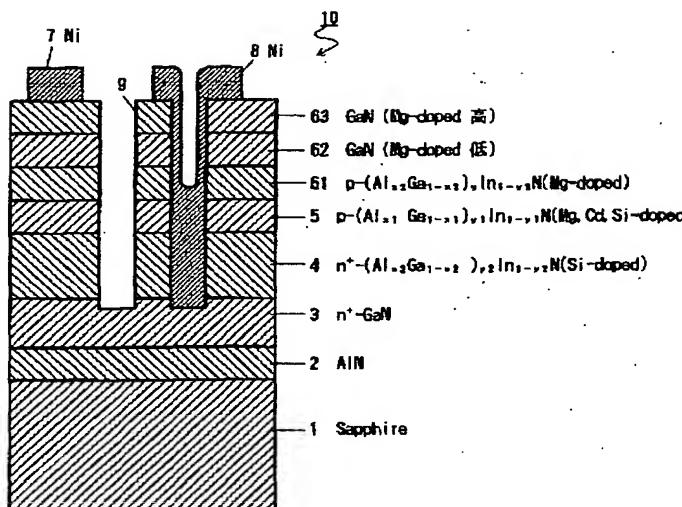
2 …バッファ層

3 …高キャリア濃度 n^+ 層

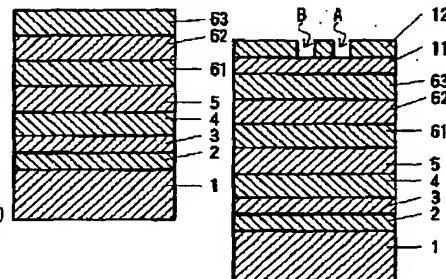
4 … 高キャリア濃度 n^+ 層
 5 … 発光層
 6 … p 層
 6 1 … p 層

6 2 … 第2コンタクト層
 6 3 … 第1コンタクト層
 7, 8 … 電極
 9 … 溝

【図1】

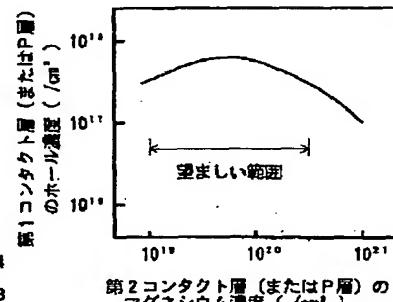


【図2】



【図3】

【図12】

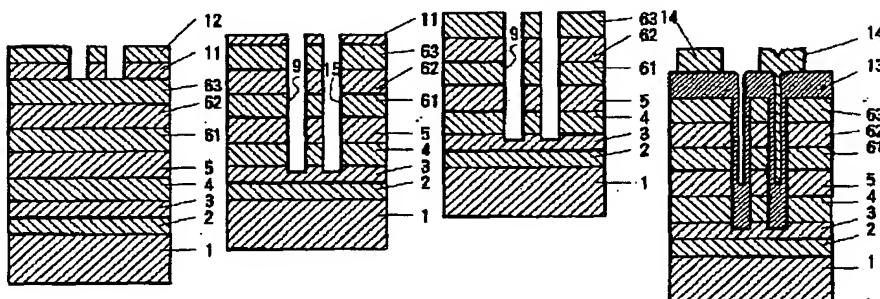


【図4】

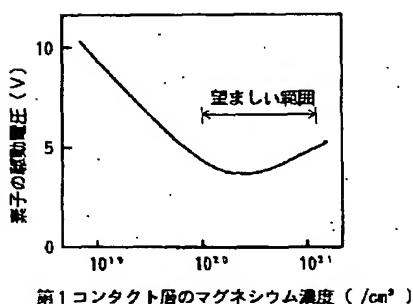
【図5】

【図6】

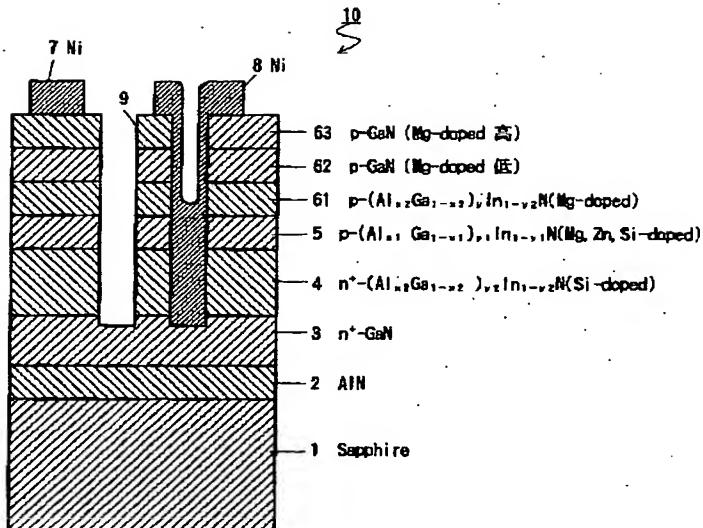
【図7】



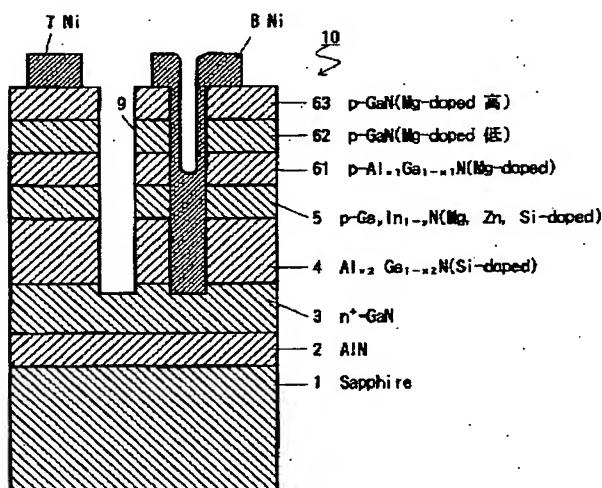
【図11】



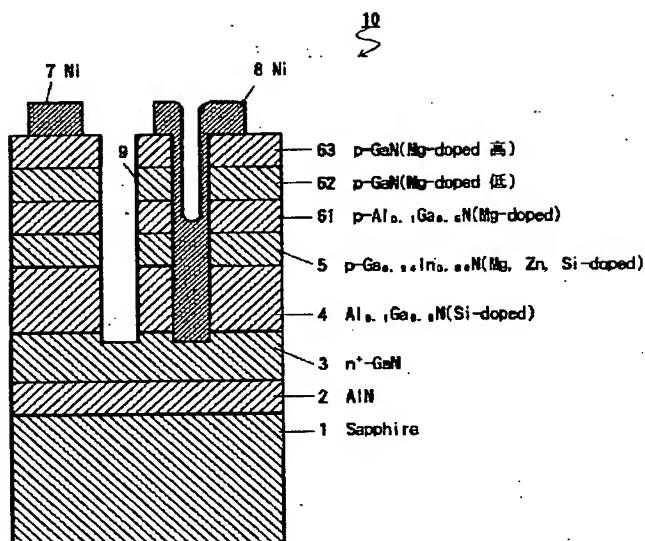
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 柴田 直樹
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内
(72)発明者 浅見 慎也
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 小池 正好
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内
(72)発明者 梅崎 潤一
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 小澤 隆弘
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内